


1 / 1 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

Patent Number :

 DE4015714 A1 19911121 [DE4015714]

Title :

(A1) Glass fibre-reinforced thermoplastic polyurethane foam - by injection moulding mixt. of GFR thermoplastic polyurethane and a blowing agent

Other Title :

(A1) THERMOPLASTISCHE PU-SCHAEUME MIT GLASFASERVERSTAERKUNG

Patent Assignee :

(A1) BAYER AG (DE)

Inventor(s) :

(A1) SIEBOURG WOLFGANG DIPL CHEM DR (DE)

Application Nbr :

DE4015714 19900516 [1990DE-4015714]

Priority Details :

DE4015714 19900516 [1990DE-4015714]

Intl Patent Class :

(A1) B29C-045/00 B29C-067/20 C08G-018/65 C08J-005/04 C08J-009/00 C08L-075/04 E04B-001/82

EPO ECLA Class :

C08J-009/06 C08L-075:04
C08K-007/14 C08L-075:04

Document Type :

Basic

Publication Stage :

(A1) Doc. Laid open (First publication)

Abstract :

Thermoplastic PU foams (I) are claimed, based on foamed, glass fibre-reinforced thermoplastic polyurethanes (II). Also claimed is a process for the prodn. of (I), by addn. of a blowing agent (III) to granules of (II).

More specifically amt. of glass fibre (GF) is 5-50 (pref. 10-30) wt.% w.r.t. thermoplastic PU (TPU); for prodn. of (I) by injection moulding, (III) is azodicarbonamide, bicarbonate or 5-phenyl-tetrazole; the GF has length/thickness ratio (L/T) above 1, pref. (4:1)-(150:1), and the TPU is. based on long-chain cpd(s). (A) with at least 1.8 Zerewitinoff-reactive gps. and mol. wt. 400-10,000, chain extender(s) (B) with about 2 reactive gps. and mol. wt. 18-350 and diisocyanate(s) (C).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as structural foam materials, esp. produced by injection moulding. They have relatively high-elastic modulus and low density, good surface appearance, a foam structure even at low wall thickness, and good noise protection - properties. The claims include thermoplastic mouldings produced from (I) by injection - moulding, esp. with wall thickness below 10 mm and density reduced by 5-50 wt.% due to foaming. (A) are, e.g. polyesters, polyethers, polyacetals, polycarbonates, etc. with about 2 reactive H, (B) is, e.g. ethylene glycol, butanediol, triethylene glycol, hexamethylene-diamine, IPDA, etc., (C) is, e.g. MDI, TDI, HMDI, IPDI, etc.; pref., (I) have Shore hardness 65A-75D.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 15 714 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 15 714.8
㉑ Anmeldetag: 16. 5. 90
㉒ Offenlegungstag: 21. 11. 91

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 75/04
C 08 J 9/00
C 08 J 5/04
C 08 G 18/65
B 29 C 67/20
B 29 C 45/00
E 04 B 1/82
// C 08K 7/14, C 08J
9/08, 9/10 (C 08G
18/65, 101:00) C 08G
18/48 (F 16M 1/00,
B 29K 75:00)

DE 40 15 714 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Siebourg, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 5300 Bonn, DE

㉖ Thermoplastische PU-Schäume mit Glasfaserverstärkung

㉗ Glasfaserverstärkte thermoplastische Polyurethane sind nach dem Spritzgießverfahren erhältlich und weisen überraschend gute mechanische und schallmindernde Eigenschaften auf.

DE 40 15 714 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische PU-Schäume mit Glasfaserverstärkung, insbesondere Strukturschaumformkörper und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Unter Strukturschaumstoffkörpern versteht man Formkörper aus polymeren Chemiewerkstoffen mit einem Schaumkern von nahezu einheitlicher Dichte und einer integralen geschlossenen Oberfläche. Sie besitzen ein ausreichendes Steifigkeit/Gewichtsverhältnis um noch als "tragend" bezeichnet werden zu können (B.C. Wendle, ed., Structural Foam, Structural Foam Division, The Society of Plastics Industry, Inc. New York, undatiert, Seite 2).

Die Herstellung von z. B. Gehäuseteilen aus geschäumten Thermoplasten nach dem Spritzgießverfahren ist bekannt (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 15 (1989), p. 771 – 797). Hierzu werden z. B. für Büromaschinengehäuse aus Strukturschaumstoffen im wesentlichen spezielle Polycarbonatformulierungen oder Blends aus Polyphenylenoxid und schlagzäh modifiziertem Polystyrol (HIPS) oder Polystyrol eingesetzt.

Polyurethan wird für derartige Anwendungen ebenfalls eingesetzt. Die Herstellung erfolgt nach dem Reaktions-spritzgießverfahren. Die monomeren Reaktionspartner und das Treibmittel werden vermischt, in eine Form gespritzt und zu einem Polyurethan ausgehärtet. Das erhaltene Formteil besteht aus einem vernetzten Polymer und ist nicht mehr thermoplastisch verformbar. Dies ist ein Nachteil gegenüber Thermoplasten, bei denen Angüsse, schadhafte Formteile granuliert und dem Spritzgießprozeß wieder zugeführt werden können.

Der Nachteil der meisten thermoplastischen Strukturschaumwerkstoffe ist, daß eine optimale Schaumstruktur und Oberflächengüte in Verbindung mit einer nennenswerten Dichtereduktion (15 bis 30%) nur bei verhältnismäßig starken Wanddicken erreicht wird (6 bis 8 mm).

Es wird zwar in der Literatur auch eine sogenannte "Thinwall Foam Technology" beschrieben, mit der Strukturschaumteile mit Wandstärken von ca. 4 mm und guter Oberflächenqualität herstellbar sind, jedoch werden hierbei nur geringe Dichtereduktionen im Formteil erzielt.

Alle bisher bekannten Strukturschaumwerkstoffe für spritzgegossene Gehäuse wie z. B. Polycarbonat, PPO/HIPS, ABS haben schlechte schalldämmende Eigenschaften. Werden diese Produkte zudem mit 15 und mehr Gew.-% Glasfasern verstärkt, wird die Oberfläche von daraus hergestellten Strukturschaumformkörpern derart verschlechtert, daß Nachbehandlungsarbeiten, wie z. B. Schleifen, Spachteln zur Vorbereitung von Lackierungsarbeiten erforderlich werden.

Über die Herstellung von Strukturschaumteilen aus thermoplastischen Polyurethanen nach dem Spritzgießverfahren ist in der Literatur nicht bekannt.

In der DE-A-28 42 304 werden kompakte oder mikrozelluläre Polyether-Polyurethan-Elastomere beschrieben, die nach dem Spritzgießverfahren verarbeitet werden können.

Thermoplastische Polyurethane ohne Zusatz von Glasfasern haben einen sehr niedrigen E-Modul, so daß sie für den Einsatz als Gehäusewerkstoff für größere Gehäuseteile, z. B. für Nadeldruckergehäuse nicht in Frage kommen.

In der DE-A-17 04 548 wird die Herstellung von Schaumteilen nach dem Spritzgießverfahren aus thermoplastischen Polyurethanelastomeren beschrieben, wobei als Treibmittel Wasser und der NCO-Überschuß genutzt werden. Füllstoffe werden dabei als Wasserträger eingesetzt und sind somit Bestandteil des Treibmittels. Der Einsatz von Glasfasern wird nicht angegeben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Strukturschaumwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, die bei einem relativ hohen E-Modul und reduzierter Dichte eine gute Oberflächenoptik, eine Schaumstruktur auch bei dünner Wandstärke und verbesserten Lärmschutz ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Polyurethanschäume, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Basis von geschäumten Glasfaserverstärkten thermoplastischen Polyurethanen beruhen.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Glasfaseranteil zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das thermoplastische Polyurethan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform haben die Glasfasern eine Länge von 250 bis 800 µm und eine Dicke von 10 bis 20 µm. Das Längen/Dickenverhältnis (L/D) ist vorzugsweise > 1, insbesondere > 4, insbesondere < 150.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis der erfindungsgemäßen PU-Schäume durch Herstellung eines glasfaserverstärkten TPU, anschließenden Zusatz eines Treibmittels und Verarbeitung der so erhaltenen Masse unter Schaumbildung nach dem Spritzgießverfahren (injection molding).

Die erfindungsgemäß herstellbaren Formkörper zeichnen sich dadurch aus, daß Wandstärken von < 10 mm erreicht werden können ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften. In bevorzugten Ausführungsformen liegt die Wandstärke zwischen 2 und 10, insbesondere zwischen 4 und 7 mm. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Dichtereduktion aufgrund der Schaumbildung 5 bis 50, insbesondere 10 bis 35%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Polyurethanstrukturschaumwerkstoffe aufgebaut auf Basis eines thermoplastischen Polyurethans, welches erhältlich ist durch Umsetzung

a) mindestens einer langkettigen Verbindung A mit mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Gruppen und einem Molekulargewicht zwischen 400 und 10 000;

b) mindestens einem kurzkettigen Kettenverlängerer B mit einem Molekulargewicht von 18 bis 350 und im Mittel etwa zwei zerewitinoffaktiven Gruppen;

c) mindestens einem Diisocyanat C.

Als langkettige Verbindung A mit mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Gruppen kommen neben Aminogrup-

pen, Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylendgruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere mit etwa zwei zerewitinoeffaktiven Gruppen, wie Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide in Frage.

Beispielhaft für Hydroxylgruppen aufweisende Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertiger, vorzugsweise zweiwertiger, Carbonsäure. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Bevorzugte Carbonsäuren und deren Derivate sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propan-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise etwa 2 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak, oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Sacrosepolyether, wie sie z. B. in den DE-Auslegeschriften 11 76 358 und 10 64 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyether (DE-Offenlegungsschrift 26 39 083 bzw. 27 37 951), kommen erfindungsgemäß anteilig in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen.

Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z. B. um Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxeethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z. B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 16 94 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 16 94 080, 19 15 908 und 22 21 751; DE-Offenlegungsschrift 26 05 024). Erfindungsgemäß können auch Addukte von Lactamen an derartige Polycarbonate verwendet werden.

Zu den Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, besonders difunktionellen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Glykolen und mehr —, bevorzugt zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen und Aminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z. B. Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehyd-Harze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 22 10 839 (US-Patentschrift 38 49 515) und 25 44 195 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen (z. B. aus einem Polyether- und einem Polyesterpolyol) durch Veretherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Etherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist. Es ist auch möglich, z. B. gemäß DE-Offenlegungsschrift 25 59 372 in die Polyhydroxylverbindungen Amidgruppen oder gemäß DE-Offenlegungsschrift 26 20 487 durch Umsetzung mit polyfunktionellen Cyansäureestern Triazingruppen einzuführen. Durch Umsetzung eines Polyols mit einer weniger als äquivalenten Menge eines Diisocyanatocarbodiimids und anschließende Reaktion der Carbodiimidgruppe mit einem Amin, Amid, Phosphit oder einer Carbonsäure erhält man Guanidin-, Phosphonoformamidin- bzw. Acylharnstoffgruppen aufweisende Polyhydroxylverbindungen (DE-Offenlegungsschriften 27 14 289, 27 14 292 und 27 14 293). Von besonderem Interesse ist es in manchen Fällen, die höhermolekularen Polyhydroxylverbin-

dungen durch Reaktion mit Isatosäureanhydrid vollständig oder teilweise in die entsprechenden Anthranilsäureester überzuführen, wie es in den DE-Offenlegungsschriften 20 19 432 und 26 19 840 bzw. den US-Patentschriften 38 08 250, 39 75 428 und 40 16 143 beschrieben ist. Man erhält auf diese Weise höhermolekulare Verbindungen mit endständigen aromatischen Aminogruppen.

Durch Umsetzung von NCO-Präpolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen und Ketiminen und anschließende Hydrolyse erhält man gemäß DE-Offenlegungsschrift 25 46 536 bzw. US-Patentschrift 38 65 791 höhermolekulare, endständige Aminogruppen aufweisende Verbindungen. Weitere Herstellungsverfahren für höhermolekulare Verbindungen mit endständigen Aminogruppen oder Hydrazidgruppen werden z. B. in der DE-Offenlegungsschrift 16 94 152 (US-Patentschrift 36 25 871) beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane können gegebenenfalls auch langkettige Verbindungen mit zerewitinoeffaktiven Gruppen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z. B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z. B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z. B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den obengenannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegungsschriften 11 68 075 und 12 60 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 24 23 134, 24 23 984, 25 12 385, 25 13 815, 25 50 796, 25 50 797, 25 50 833, 25 50 862, 26 33 293 und 26 39 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 38 69 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 25 50 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-Patentschriften 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093, 31 10 695; DE-Auslegungsschrift 11 52 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 17 69 795; US-Patentschrift 36 37 909) erhalten werden, sind als langkettige Komponente A) für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 24 42 101, 26 44 922 und 26 46 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)Acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54 und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45–71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens 1,8 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, z. B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane, eingesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen, niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxylverbindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungsschrift 27 06 297).

Als etwa zwei zerewitinoeffaktive Gruppen enthaltende Verbindungen B) (sogenannte Kettenverlängerer) mit Molekulargewichten zwischen 18 und 400 kommen vorzugsweise in Frage: Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise etwa 2, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Auch Wasser kann als Kettenverlängerer eingesetzt werden.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 sowie Wasser verwendet werden.

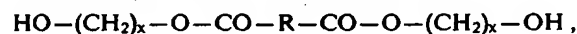
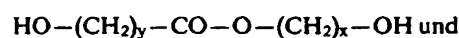
Beispiele für derartige Verbindungen sind Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propanediol, Dibrombutendiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, gegebenenfalls alkoxylierten 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Hydrochinon-dihydroxy-ethylether, Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin und 3-Aminopropanol.

Erfindungsgemäß geeignete aliphatische Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,4-Tetramethylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diaminodiphenylmethan, p-Xylyldiamin, Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, Diamino-perhydroanthrazene (DE-Offenlegungsschrift 26 38 731) und cycloaliphatische Triamine gemäß DE-Offenlegungsschrift 26 14 244. Auch Hydrazin und substituierte Hydrazine, z. B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide kommen erfindungsgemäß in Betracht, z. B. Carbodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, β -Methyladipinsäure, Sebazinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure; Semicarbazidoalkylen-hydrazide wie z. B. β -Semicarbazidopropionsäurehydrazid (DE-Offenlegungsschrift 17 70 591), Semicarbazidoalkylen-carbazinester wie z. B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester (DE-Offenlegungsschrift 19 18 504) oder auch Aminosemicarbazid-Verbindungen wie z. B. β -Aminoethyl-semicarbazidocarbonat (DE-Offenlegungsschrift 19 02 931). Zur Steuerung ihrer Reaktivität können die Aminogruppen ganz oder teilweise durch Aldimin- bzw. Ketimin-Gruppen blockiert sein (US-Patentschrift 37 34 894; DE-Offenlegungsschrift 26 37 115).

Beispiele für aromatische Diamine sind Bisanthranilsäureester gemäß den DE-Offenlegungsschriften 20 40 644 und 21 60 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoesäureester gemäß DE-Offenlegungsschrift 20 25 900, die in den DE-Offenlegungsschriften 18 03 635 (US-Patentschriften 36 81 290 und 37 36 350), 20 40 650 und 21 60 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, die Ethergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-Offenlegungsschriften 17 70 525 und 18 09 172 (US-Patentschriften 36 54 364 und 37 36 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-phenylendiamine (DE-Offenlegungsschriften 20 01 772, 20 25 896 und 20 65 869), 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Toluylendiamin, Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-Offenlegungsschrift 24 04 976), Diaminodiphenyldithioether (DE-Offenlegungsschrift 25 09 404), durch Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 26 38 760), Diaminobenzolphosphonsäureester (DE-Offenlegungsschrift 24 59 491), Sulfonat- oder Carboxylatgruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 27 20 166) sowie die in der DE-Offenlegungsschrift 26 35 400 aufgeführten hochschmelzenden Diamine. Beispiele für aliphatisch-aromatische Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-Offenlegungsschrift 27 34 574.

Als Kettenverlängerungsmittel können erfindungsgemäß auch Verbindungen wie 1-Mercapto-3-aminopropan, gegebenenfalls substituierte Aminosäuren, z. B. Glycin, Alanin, Valin, Serin und Lysin sowie gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Aminophthalsäure verwendet werden.

Weitere zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane geeignete niedermolekulare Polyole vom Molekulargewicht bis 400 sind Esterdiole der allgemeinen Formel



in denen

R einen Alkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen bzw. einen Cycloalkyl- oder Arylrest mit 6 bis 10 C-Atomen,
x 2 bis 6 und
y 3 bis 5

bedeuten,

z. B. δ -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, δ -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-bis-(β -hydroxyethyl)-ester und Terephthalsäure-bis-(β -hydroxyethyl)-ester.

Für manche Fälle ist es vorteilhaft, Polyole einzusetzen, welche Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen enthalten (DE-Offenlegungsschrift 27 19 372), vorzugsweise das Addukt von Bisulfit an Butendiol-1,4 bzw. dessen Alkoxylierungsprodukte.

Bevorzugte Isocyanate C) sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 – 136, beschrieben sind, beispielsweise solche der Formel



in der

n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13, C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13, C-Atomen, bedeuten.

Besonders geeignet sind Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-Auslegeschrift 12 02 785, US-Patentschrift 34 01 190), 2,4- und 2,6-Hexahydro-2,4,6-trimethyl-2,4,6-tris(isocyanatomethyl)-cyclohexan sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, am aromatischen Kern durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiertes 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie an den aromatischen Kernen durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiertes 4,4'- und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und substituiertes Diphenylendiisocyanat.

Zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C) können im Polyurethan weitere Umsetzungsprodukte enthalten sein, insbesondere mono- oder höherfunktionelle Produkte.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Polyurethane (bzw. Polyurethanharnstoffe), die aufgebaut sind aus

a) einem oder mehreren aus Oxyethylen-, Oxypropylen- und/oder Oxybutyleneinheiten aufgebauten Polyethern und/oder einem oder mehreren Polyestern, deren Säurekomponente zu mindestens 50 Mol-% aus

Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und/oder Azelainsäure besteht und deren Glykolkomponente zu mehr als 50 Mol-% gegebenenfalls substituiertes Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol darstellt und/oder einem Polycarbonat wie Hexandiolpolycarbonat,

b) einem Kettenverlängerer, der im wesentlichen aus Ethylenglykol, Butandiol-(1,4), hexandiol-(1,6), 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, Hydrochinondihydroxyethylether, Diethylenglykol und Homologe, Dipropylenglykol und höhere Homologe, Wasser, 1-Aminomethyl-3-amino-1,5,5-Trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin) und/oder gegebenenfalls substituiertem Diaminodicyclohexylmethan und

c) gegebenenfalls substituiertes Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat und/oder Hexamethylen-diisocyanat, gegebenenfalls in Verbindung mit cycloaliphatischem Diamin, Diisocyanatodicyclohexylmethan (gegebenenfalls substituiert) und/oder Isophorondiisocyanat enthalten.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Formmassen können Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, andere Zuschlagstoffe wie Füll- und Verstärkungsmittel, z. B. auch andere Thermoplaste sowie Gleitmittel enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethanstrukturschaumteil durch an sich übliche Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans und Umformung des so hergestellten thermoplastischen Polyurethans zu einem Strukturschaumteil, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Umformung ein Treibmittel zugefügt wird und das Aufschäumen erst nach Abschluß der Polyurethanbildung durchgeführt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Treibmittel erst nach Abschluß der Polyurethanbildung zugefügt. Bevorzugte Treibmittel sind gasförmig, insbesondere bei Temperaturen zwischen 130 und 250°C, oder spalten Gase ab oder erzeugen infolge einer Reaktion mit einer anderen Komponente ein Gas. Der Anteil des gasförmigen oder Gase abspaltenden Stoffes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%. Geeignete Treibmittel sind:

1. Gasförmige Stoffe, z. B. Stickstoff, Kohlendioxid, Freone und gegebenenfalls Wasser
2. Gas abspaltende Treibmittel, z. B. Carbonate, Azodicarbonamide, Bicarbonate, Azodicarbonsäuremethylester, 5-Phenyltetrazole und Derivate davon
3. Durch Reaktion mit einer weiteren Komponente Gas abspaltende Systeme, z. B. Azodicarbonamide, Diazabicyclooctan und Säure/Carbonatmischungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die langkettige Verbindung A), der Kettenverlängerer B) und die Isocyanate C) zu einem thermoplastischen Polyurethan umgesetzt und der entstandenen Polyurethanschmelze Glasfasern zugemischt und anschließend granuliert. In einer anderen Ausführungsform werden nach erneutem Aufschmelzen des granulierten thermoplastischen Polyurethans die Glasfasern nach bekannten Verfahren auf einem Extruder zugemischt und anschließend granuliert. Zu dem Granulat des glasfaserhaltigen thermoplastischen Polyurethans wird das Treibmittel gegeben und diese Mischung in einer Spritzgießmaschine aufgeschmolzen und in eine Form zu einem geschäumten Formkörper verspritzt.

Das Gas bildende Treibmittel kann aber auch in einer anderen bevorzugten Ausführungsform vor der Herstellung des Polyurethans in einen der Rohstoffe oder die reagierende Mischung gegeben werden. Dann muß die Temperatur so geführt werden, daß sich während der Polyurethanreaktion noch nicht nennenswerte Gas-mengen bilden.

Die Härte der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyurethane wird in aller Regel durch das Verhältnis der langkettigen zerewitinoffaktiven Verbindung A) zum Kettenverlängerer B) eingestellt. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte haben im allgemeinen Shore-Härten von etwa 60A bis 80D, bevorzugt 65 Shore A bis 75 Shore D.

Beispiele

Thermoplastische Polyurethane wurden hergestellt in einer Abfolge folgender Schritte:

1. Mischung eines Polyesters A (= MG 2000) eines Kettenverlängerers B (= Butandiol-1,4) und eines Isocyanats C (= MDI),
2. Reaktion unter Bildung eines Urethans,
3. Zugabe der Glasfasern,
4. Austragen und Abkühlung,
5. Zerkleinerung unter Granulatherstellung,
6. Zugabe des Treibmittels,
7. Spritzgießen des Granulat/Treibmittelgemisches zu Formkörpern.

Beispiel 1

Thermoplastisches Polyurethan

Das als Grundlage benötigte thermoplastische Polyurethan wurde wie folgt hergestellt:

100 Teile eines Polyesterdiols aus Butandiol und Adipinsäure (Mol.-Gew. ca. 2000 g/Mol) wird mit 103 Teilen MDI und 31,5 Teilen Butandiol auf einem Zweiwellenextruder zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wird mit einem üblichen Katalysator gestartet. Zusätzlich werden insgesamt ca. 1,5 Teile verschiedener Thermo- und Hydrolysestabilisatoren zugefügt.

Die Zylindertemperaturen des Zweiwellenextruder betrugen 200°C, wobei der Düsenkopf mit 250°C tempe-

riert wurde. Der Ausstoß betrug ca. 1 kg pro Stunde.

Beispiel 2

Glasfaserverstärktes thermoplastisches Polyurethan

80 Teile eines thermoplastischen Polyurethans, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden auf einem Zweiwellenextruder mit 20 Teilen einer Glasfaser gemischt. Die Glasfaserlänge betrug ca. 3 bis 5 mm (sogenannte "chopped strands"). Die Masstemperatur betrug 205°C. Ausstoßleistung war 1 kg pro Stunde.

Beispiel 3 (Erfindung)

Vorgetrocknete Granulate des nach Beispiel 2 hergestellten glasfaserverstärkten thermoplastischen Polyurethans wurden mit ca. 0,5% eines Treibmittels, 5-Phenyl-Tetrazol, mechanisch gemischt. Das so erhaltene Gemisch wurde in den Trichter einer Spritzgießmaschine, die mit einer Verschußdüse ausgerüstet war, zu 6,4 mm dicken Platten unterschiedlicher Dichte verarbeitet. Die Schmelztemperatur bei der Verarbeitung betrug 230°C. Die erhaltenen Platten weisen schallmindernde Eigenschaften auf.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen zusammengefaßt und zwar für das reine thermoplastische Polyurethan aus Beispiel 1, das glasfaserverstärkte thermoplastische Polyurethan aus Beispiel 2 und die geschäumten Platten aus Beispiel 3 für 2 Dichten.

Tabelle

Ausgewählte Eigenschaften der Produkte hergestellt gemäß Beispiel 1, 2 und 3

Prüfung	Prüfnorm	Einheit	Thermoplastisches Polyurethan Beispiel 1	Thermoplastisches Polyurethan GF verstärkt Beispiel 2	Thermoplastisches Polyurethan GF verstärkt geschäumt Beispiel 3	Thermoplastisches Polyurethan GF verstärkt geschäumt Beispiel 3
Prüfkörperdicke		mm	3,2	3,2	6,4	6,4
Dichte		g/ccm	1,23	1,35	1	0,8
Biegefest.	DIN 53 452	MPa	35	65	94	79
Biege-E-Modul	DIN 53 457	MPa	170	2350	3560	2980
Schlagzähigkeit	ISO 180 10	kJ/m ²	nicht gebrochen	nicht gebrochen	39	28
	RT					
	ASTM D256E		nicht gebrochen	nicht gebrochen	308	203
	RT	J/m				

GF = Glasfaser

Patentansprüche

1. Thermoplastische PU-Schäume, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Basis von geschäumten glasfaserverstärkten thermoplastischen Polyurethanen beruhen.

2. PU-Schäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Glasfaseranteil zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das thermoplastische Polyurethan beträgt.

3. PU-Schäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Formkörper nach dem Spritzgießverfahren als Treibmittel Azodicarbonamide, Bicarbonate oder 5-Phenyltetrazole verwendet werden.

4. PU-Schäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfaserlängenverteilung ein Längen-/Dicken-Verhältnis (L/D) von $L/D > 1$ aufweist, vorzugsweise von $L/D > 4 : 1$ bis $L/D < 150 : 1$.

5. PU-Schäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polyurethan aufgebaut ist aus

- a) mindestens einer langkettigen Verbindung A mit mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Gruppen und einem Molekulargewicht zwischen 400 und 10 000,
- b) mindestens einem kurzkettigen Kettenverlängerer B mit einem Molekulargewicht von 18 bis 350 und im Mittel etwa zwei zerewitinoffaktiven Gruppen
- c) mindestens einem Diisocyanat C.

6. Verfahren zur Herstellung von PU-Schäumen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Treibmittel dem Granulat aus einem thermoplastischen glasfaserverstärkten Polyurethan zugefügt wird.

7. Thermoplastische Formkörper erhältlich aus PU-Schäumen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Formkörper nach dem Spritzgießverfahren erfolgt.

8. Thermoplastische Formkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wandstärke < 10 mm beträgt.

9. Thermoplastische Formkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtereduktion aufgrund der Schaumbildung zwischen 5 und 50 Gew.-% liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65